第27卷 第2期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.2
2015年3月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Mar. 2015

盐酸基酸洗液对热轧304不锈钢表面氧化铁鳞酸洗效果研究

闫松毓[1] 秦丽雁[2] 范光伟[2] 刘 芳[1] 孙将达[1] 何 燕[1] 韩培德[1]

1. 太原理工大学材料科学与工程学院 新材料界面科学与工程教育部重点实验室 太原 030024;
2. 太原钢铁 (集团) 有限公司技术中心 太原 030003

摘要: 采用金相显微镜、扫描电镜 (SEM) 和X射线光电子能谱仪 (XPS) 对不同Cl^-浓度酸洗液作用下304热轧不锈钢酸洗后表面残余氧化铁鳞的形貌、结构、组成进行了分析。结果表明:随着Cl^-浓度的提高,有利于去除与304热轧不锈钢板表面紧密接触的致密氧化层。致密的氧化层主要是以Cr_2O_3为主,其次是Fe的氧化物(Fe_2O_3,Fe_3O_4和FeO)等;当Cl^-浓度含量为145 mg/L时,可较彻底的清除304热轧不锈钢表面致密的氧化层,且该Cl^-浓度酸洗后304不锈钢热轧板所对应的钝化处理后钝化膜厚、致密性好。

关键词: 304不锈钢 氧化铁鳞 酸洗 Cl^-浓度

中图分类号: TE764 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)02-0153-06

Effect of Chloride Ion Concentration of Pickling Liquor on Removal of Oxide Scale on Hot-rolled 304 Stainless Steel

YAN Songyu[1], QIN Liyan[2], FAN Guangwei[2], LIU Fang[1], SUN Jiangda[1], HE Yan[1], HAN Peide[1]

1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyan 030024, China;
2. Technology Center of Taiyuan Iron and Steel Group Co. Ltd., Taiyuan 030003, China

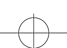
Abstract: The composition and structure of the residual oxide scale on hot-rolled 304 stainless steel after pickling in a bath of acid solution with different concentrations of Cl^- was characterized by means of optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The result showed that the increase of Cl^- concentration in the pickling liquor may facilitate the removal of the inner dense portion of the oxide scale, which consisted mainly of Cr_2O_3 and Fe oxides (Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO) and exhibited strongly adhesive strength to the steel; the pickling liquor with 145 mg/L of Cl^- is the best for effectively removing the oxide scale on hot rolled steel, as a result which facilitated the formation of a dense and compact passive film on the steel by subsequent passivation treatment.

Key words: 304 stainless steel, oxide scale, pickling, chloride ion

1 前言

304不锈钢是一种通用型奥氏体不锈钢,因其具有强耐蚀性、强度高、韧性好等优点而被广泛应用于船舶、汽车、桥梁、压力容器等领域[1]。304不锈钢热轧生产时持续处于高温并与氧化气氛接触的环境,因此热轧过程中基体表层会生成较厚的鳞状氧化层即氧化铁鳞[2-8],该氧化铁鳞极易被压入不锈钢

定稿日期: 2014-06-07
基金项目: 国家自然科学基金项目 (51371123)、高等学校博士学科重点博导基金项目 (20131402110003) 和山西省自然科学基金项目 (2014011002) 资助
作者简介: 闫松毓,男,1987年生,硕士生
通信作者: 韩培德,E-mail: hanpeide@126.com,研究方向为金属微观结构与性能、计算材料学
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.164



板表面影响表面质量，需要对此氧化层进行酸洗去除。根据酸洗液的有效成分常将其分为单一强酸酸洗除鳞体系和混酸酸洗除鳞体系，一直以来国内、外常用的酸洗剂为氢氟酸和硝酸，由于这两种酸洗剂在使用过程中都会对环境造成一定的影响：一方面是在酸洗过程中产生的黄色有毒气体氮氧化物不仅对大气造成污染，而且在一定程度上对动植物和人体也造成伤害；另一方面硝酸酸洗后还会产生 Cr^{+6} 有毒离子排入环境，同时还易使不锈钢表面产生晶间腐蚀和点腐蚀等表面缺陷。为了解决硝酸基酸洗剂带来的危害，人们尝试使用硫酸基酸洗剂溶液，但是效果并不显著，而且硫酸基混合酸洗液酸洗时间较长，且对环境也有一定污染。而盐酸基酸洗液因其具有酸洗速度快、无黄色有毒气体氮氧化物的排出，且酸洗后将 Cr^{+6} 以无毒的 Cr^{+3} 方式排出，因而具有环保、无污染的特点，正在成为未来酸洗液的主要发展方向[9-12]。

影响盐酸基酸洗液对氧化铁鳞去除效果的因素较多，其中酸洗液中 Cl^- 浓度是至关重要的影响因素之一[13-16]，目前有关盐酸基酸洗液去除不锈钢表面氧化铁鳞的研究尚少；因此，有必要在其它条件相同参数下，对盐酸基酸洗液中 Cl^- 浓度对氧化铁鳞的除鳞作用的影响进行分析，以探究 Cl^- 浓度对304不锈钢表面残余氧化铁鳞组成、结构的作用机制，为后期盐酸基酸洗液酸洗热轧304不锈钢板工艺的制定提供指导。

2 实验方法

实验材料为某企业生产的304不锈钢热轧板材，其主要化学成分 (原子分数，%) 为：Cr 18.6，Ni 8.2，Mn 1.09，Si≤0.45。酸洗剂为盐酸基酸洗液，保持80 ℃恒温水浴，酸洗时间为20 min。酸洗液中 Cl^- 浓度选用45，95和145 mg/L的酸洗剂。钝化液为体积分数占23%的硝酸基钝化液，钝化时间为10~30 min，钝化温度为21~38 ℃。

对不同 Cl^- 浓度酸洗后的304奥氏体不锈钢热轧板及相应钝化处理试样，首先将试样用水流冲刷并烘干使氧化铁鳞固化于基体表层，固化处理后样板用线切割截取大小为10 mm×10 mm×4 mm试样，利用超声清洗法清除试样表面污渍并再次烘干；对试样截面进行磨样、抛光直到镜面即可。

对3种不同 Cl^- 浓度酸洗后的304奥氏体不锈钢热轧板试样横截面进行金相显微和MIRA3扫描电镜 (SEM)观察，分析试样表层氧化铁鳞的形貌、氧化层厚度和组织结构。利用AXIS-ULTRA DLD-600W X射线光电子能谱仪 (XPS) 对304奥氏体不锈钢表面氧化层中的Fe，Cr，Ni，Mn和Si等进行测定，分析氧化铁鳞表层铬氧化物、铁氧化物等的类型及相对含量；并对相应的酸洗并钝化处理后热轧304不锈钢表面钝化膜进行厚度和成分分析，酸洗液有效成分主要为 Cl^-，配有缓蚀剂、活性剂等。

3 结果与讨论

3.1 氧化铁鳞形貌及厚度分析

图1是对3种不同 Cl^- 浓度的盐酸基酸洗液酸洗后304不锈钢热轧板横截面氧化铁鳞微观形貌。图1a~c分别对应于 Cl^- 浓度为45，95和145 mg/L的酸洗液，可以看出，前两种酸洗液条件下对应的氧化铁鳞厚度分别为18.8和8.9 μm，即随着 Cl^- 浓度的增加氧化铁鳞的厚度越来越薄；当 Cl^- 浓度为145 mg/L时，表面氧化铁鳞呈现断续状且很薄，光学显微镜下几乎难以观察到，表明该浓度条件下可较完全清洗掉304不锈钢热轧后表面的氧化铁鳞。

图2所示为酸洗后304奥氏体不锈钢热轧板氧化铁鳞横截面的微观结构。可以看出，氧化铁鳞主要分为两个区域：与基体相连区域氧化层结构致密，远离基体区域的氧化层较为疏松。由图2a可知，Cl^- 浓度较低时，304不锈钢基体和氧化皮界面处结合较为致密的氧化层仍然较厚，没有被酸洗液清除掉。随着 Cl^- 浓度的增加，与界面结合区域致密的氧化层越来越薄；Cl^- 浓度达145 mg/L (图2c) 时，不锈钢/氧化皮界面处致密氧化层已基本不存在。表

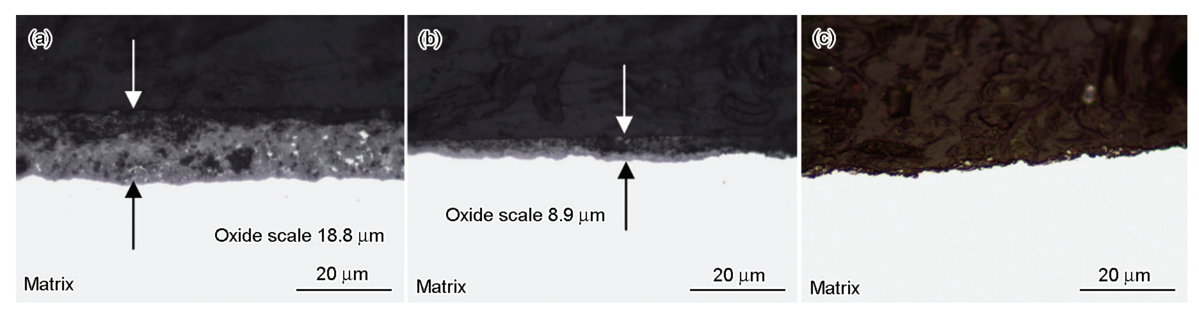


图1 经不同 Cl^- 浓度酸洗液酸洗后304热轧板横截面氧化铁鳞形貌

Fig.1 Morphologies of oxide scale of 304 hot-rolled plate after pickling in acid solution with 45 mg/L (a), 95 mg/L (b) and 145 mg/L (c) Cl^-

明本实验条件下，当Cl^-浓度达到一定值时，才能有效彻底清除不锈钢/氧化皮界面处与基体牢固结合的致密氧化层。

为了研究304奥氏体不锈钢表面氧化铁鳞层各元素的分布，图3对Cl^-浓度为95 mg/L条件下试样横截面的氧化铁鳞进行了由外部氧化层到内部基体的EDS能谱分析。图3中的能谱结果来看，在图2中看到的疏松层、致密层、基体3个区域，其各元素含量在各个区域是不同的；从图3中O含量分布来看疏松层、致密层的O含量最高，到达基体后O含量接近零，即前面两个区域属于氧化物层；从Cr含量的分布来看，疏松层的Cr含量极低，致密层的Cr含量明显高于疏松层。而Fe的分布来看，其在疏松层、致密层中的分布规律正好和Cr的分布相反，表明疏松层含有的氧化物以Fe类型氧化物为主，致密层中含有的氧化物以Cr氧化物为主，从而形成了致密的铬氧化物层且和基体结合紧密，这一区域是酸洗过程中最难清除的部分。

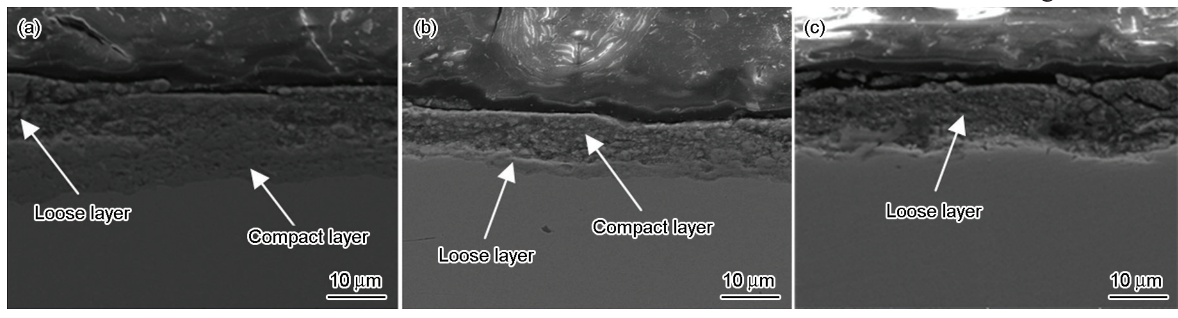


图2 酸洗后304横截面氧化铁鳞微观结构形貌

Fig.2 Microstructures of oxide scale of 304 hot-rolled plate after pickling in acid solution with 45 mg/L (a) and 95 mg/L (b) and 145 mg/L (c) Cl^-

3.2 氧化铁鳞成分、组成分析

图4是Cl^-浓度分别为45，95和145 mg/L时304热轧不锈钢板表面氧化铁鳞的XPS结果，可以看出3条不同浓度酸洗液对应的304热轧不锈钢板表面氧化铁鳞XPS谱图基本相近。

图5分别为3种酸洗条件下Fe、Cr的XPS分析结果。依据Fe_2O_3、Fe_3O_4和FeO在谱图中所对应的712.1、710.8和709.6 eV位置，对Fe的XPS谱图进行了拟合，图5c拟合图对比可以看出Cl^-浓度为45 mg/L时Fe峰值最强。同样也对Cr_2O_3在谱图中所对应的576.3 eV XPS进行了谱图拟合，图5d~f即为拟合结果，对比来看图5f中Cl^-浓度为145 mg/L时Cr峰值最强。这一结果表明，不同Cl^-浓度酸洗的304热轧不锈钢板表面Fe、Cr氧化物的类型和相对量均发生了变化。对比来看随着酸洗液氯离子浓度的增加，酸洗液对氧化铁鳞中铁氧化物的溶解剥落作用增强，因而残余氧化铁鳞中铬氧化物的相对含量增多；即氧化铁鳞中Fe含量逐渐减少，Cr含量逐渐增多。

通过对XPS更进一步的分析，可以得出不同Cl^-浓度下304热轧不锈钢板表面氧化铁鳞中Fe、Cr氧化物的类型和相对含量，表1为分析结果。从表1可以看出，含量较多的Fe的化合物是Fe_2O_3、Fe_3O_4和FeO，含量较少的Cr的化合物为Cr_2O_3。当Cl^-浓度为较低的45和95 mg/L时，Fe的氧化物以Fe_2O_3和Fe_3O_4为主；当Cl^-浓度增大到145 mg/L时，Fe_2O_3所占

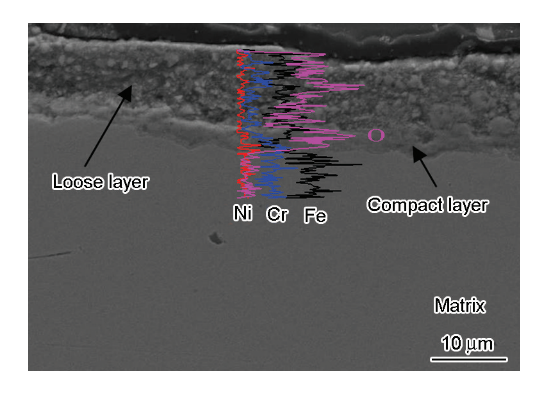


图3 304不锈钢横截面氧化铁鳞扫描能谱分析

Fig.3 Analysis on oxide scale of 304 hot rolled plate by EDS

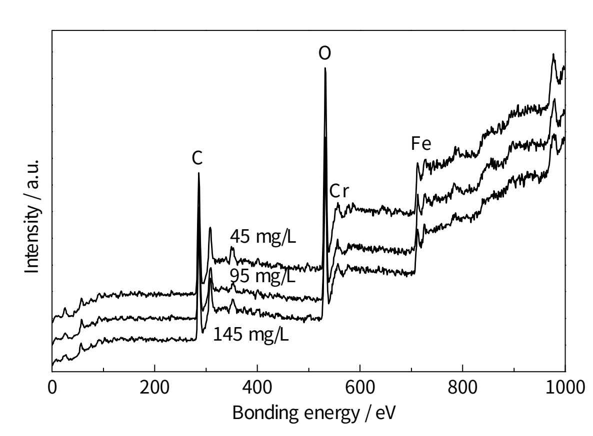
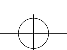


图4 不同Cl^-浓度下304不锈钢表面氧化铁鳞成分XPS谱图

Fig.4 Fitted curves of all elements of oxide scale in different concentrations of Cl^-



比例明显减少而FeO增多，且Cr_2O_3所占比例明显增多，Fe/Cr比值也明显变大，即氧化铁鳞致密性明显变好，这与在SEM分析中得到的结论相同。

表层钝化膜膜厚及成分分析结果，可以看到随着Cl^-浓度的升高，钝化膜厚度逐渐变厚，且从Fe/Cr的比值来看，随着Cl^-浓度的升高，Fe/Cr比值逐渐变小，

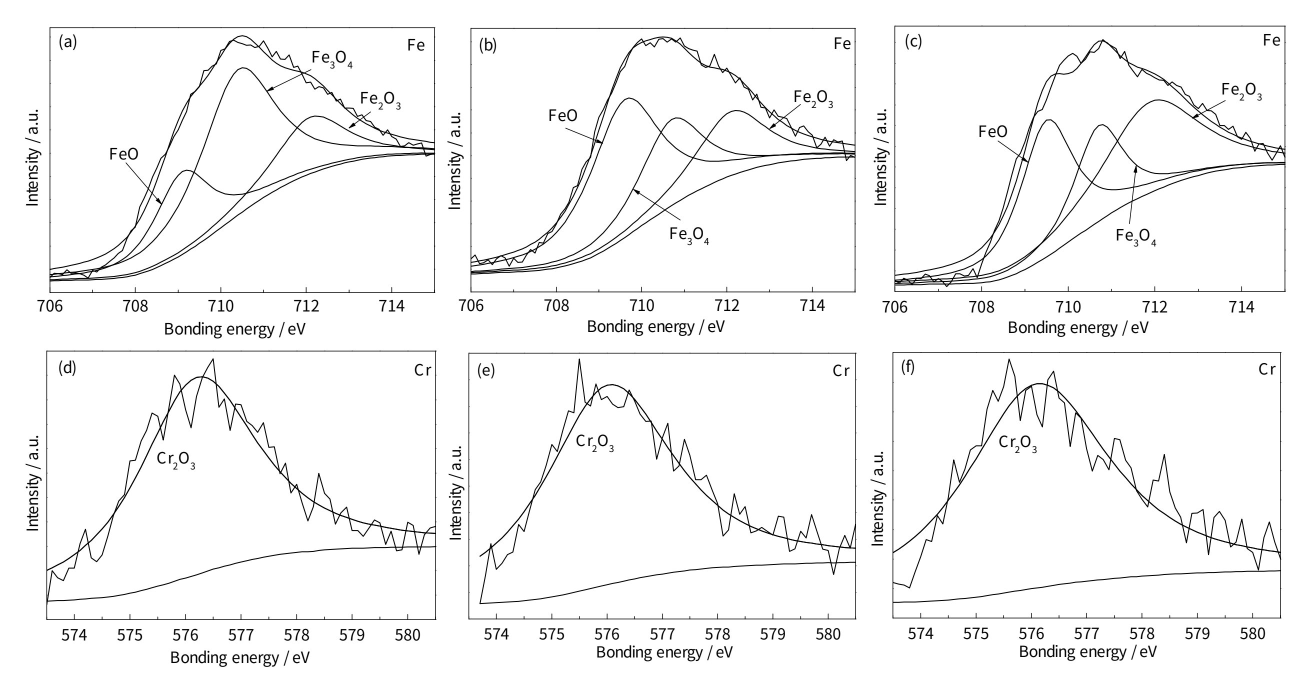


图5 不同Cl^-浓度下304不锈钢表面氧化铁鳞成分的XPS谱

Fig.5 Fitted curves of Fe (a~c) and Cr (d~f) of oxide scale with 45 mg/L (a, d), 95 mg/L (b, e) and 145 mg/L (c, f) of Cl^-

为了进一步分析304热轧不锈钢板酸洗表面质量对后续钝化处理后表面钝化膜产生的影响，对不同Cl^-浓度酸洗后304热轧不锈钢板钝化处理后的表面钝化膜进行了分析。图6是3种酸洗液条件下钝化处理后钝化膜的成分拟合总曲线图，可以看出曲线较为相似，钝化膜中Fe，Cr和O等主要元素相近。图7中对钝化膜中Fe的XPS谱图拟合曲线可知，当Cl^-为45 mg/L时Fe峰值最强，但3种酸洗液浓度下钝化膜中均含有单质Fe，且Fe的高价氧化物所占比例明显减小，即相对含量明显减少。图7f中Cl^-为145 mg/L时，Cr峰值最强，即此条件下钝化膜中较致密的Cr_2O_3含量最多，钝化膜的致密性也最好。

图8和9为3种酸洗液条件下钝化处理后试样表面未浸蚀与浸蚀后的横截面形貌和金相组织，图8a~c分别对应的Cl^-浓度为45，95和145 mg/L，对比发现浸蚀前的试样表面均较为平整，图8c试样表面的平整度稍差。

从图9浸湿后微观金相组织来看，3种浓度酸洗液所对应的表面组织没有明显的差别，浸蚀后的表面均非常平整，也未观察到表面由于酸洗引起的晶间腐蚀和其它缺陷，即该酸洗条件下304不锈钢表面未产生过酸洗现象。

表2为3种Cl^-浓度下对应的304热轧不锈钢板

表1 不同Cl^-浓度下304热轧不锈钢板XPS组成分析

Table 1 Analysis of the composition of 304 hot rolled plate with XPS

(atomic fraction / %)

Concentration of Cl^- $mg\cdot L^{-1}$	FeO	Fe_3O_4	Fe_2O_3	Cr_2O_3	Fe/Cr
45	28.6	40.3	27.6	3.5	8.1
95	29.4	39.0	26.1	5.5	7.4
145	39.5	27.7	13.9	18.9	4.5

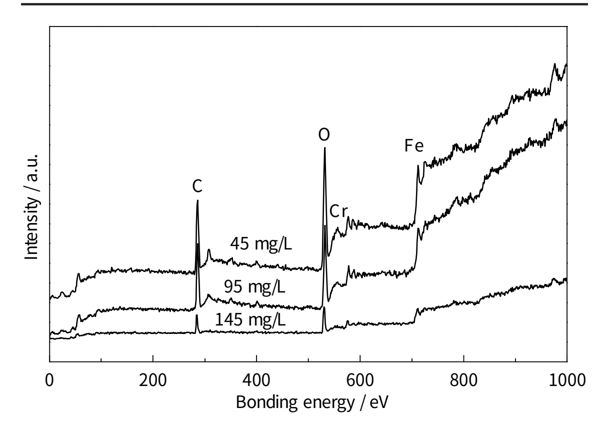
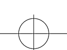


图6 经不同Cl^-浓度酸洗液酸洗后304不锈钢表面钝化膜成分的XPS谱

Fig.6 Fitted curves of all elements of passive film in different concentrations of Cl^-



即Cr含量增多,表明钝化膜更为致密。以上结果表

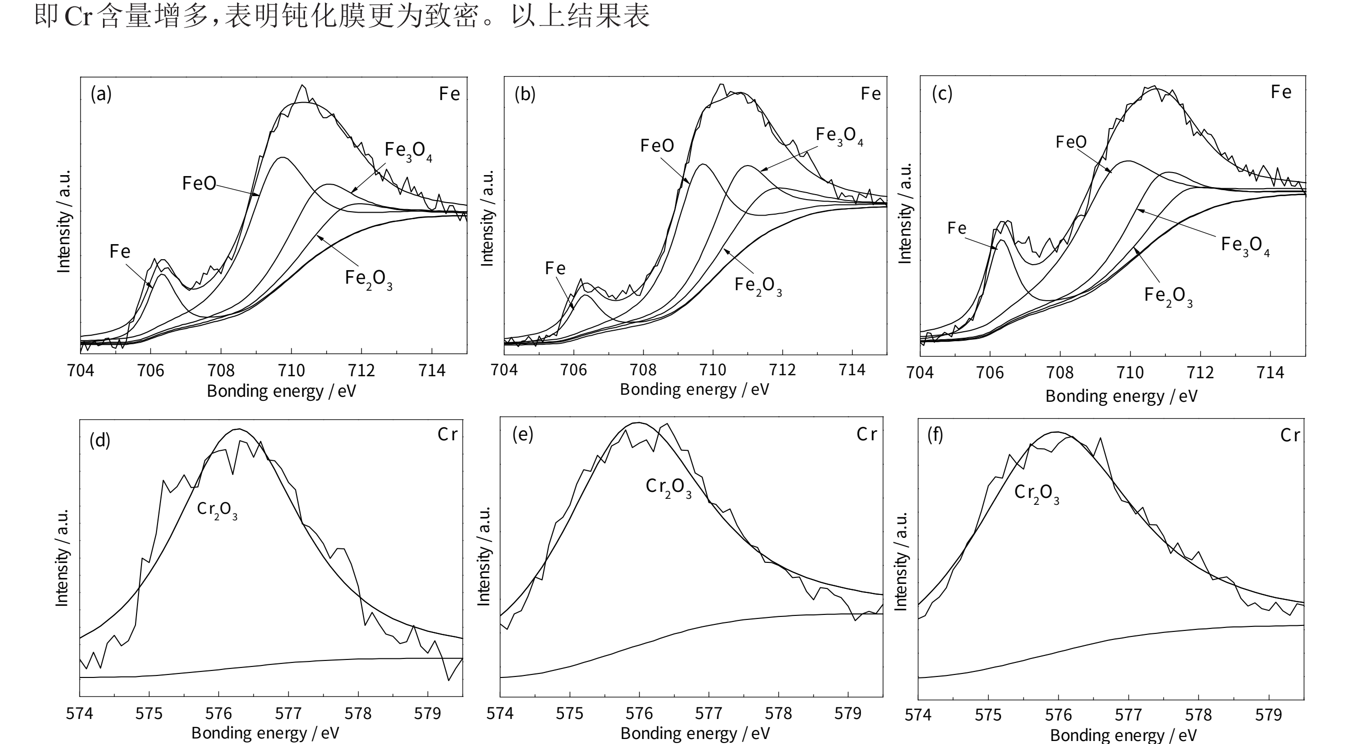


图7 不同Cl⁻浓度的304不锈钢表面钝化膜成分的XPS谱

Fig.7 Fitted curves of Fe (a~c) and Cr (d~f) of oxide scale with 45 mg/L (a, d), 95 mg/L (b, e) and 145 mg/L (c, f) of Cl^-

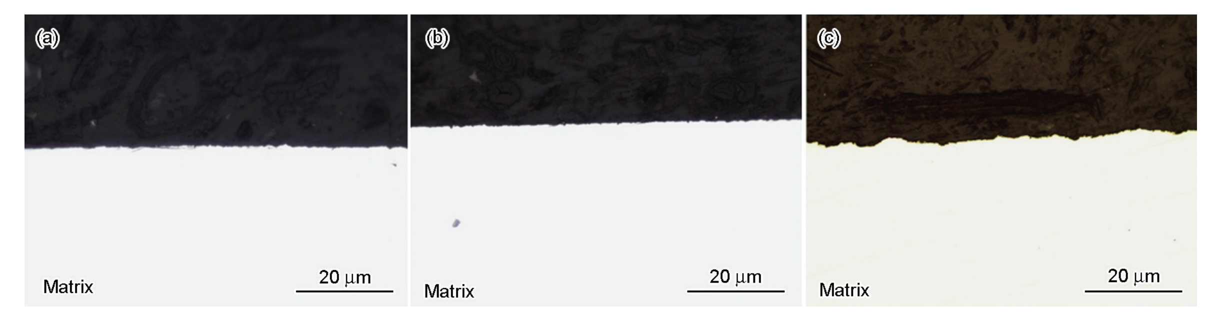


图8 304热轧板钝化处理后横截面形貌

Fig.8 Morphologies of 304 hot rolled plate after passivation: (a) 45 mg/L, (b) 95 mg/L, (c) 145 mg/L

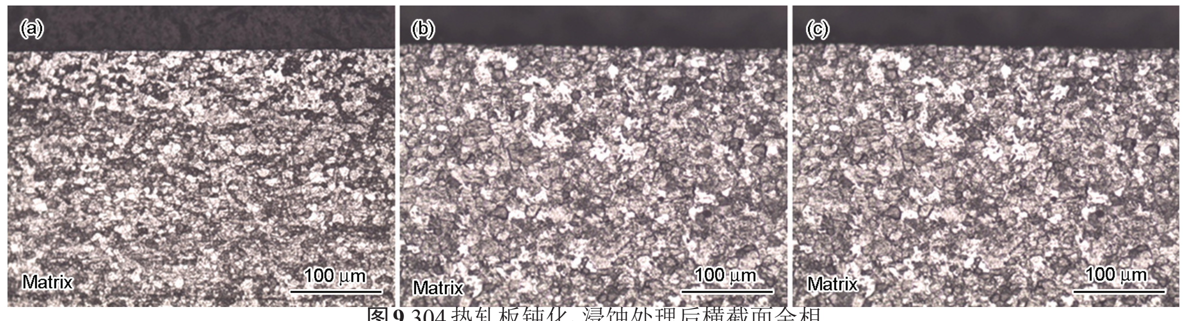


图9 304热轧板钝化、浸蚀处理后横截面金相

Fig.9 Microstructures of 304 hot rolled plate after passivation and acid washing: (a) 45 mg/L, (b) 95 mg/L, (c) 145 mg/L

表2 不同Cl^-浓度下304热轧不锈钢板表面钝化膜厚度及Fe/Cr比值

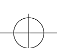
Table 2 Ratio of Fe/Cr and depth of the passive film in the surface of 304 hot rolled plate

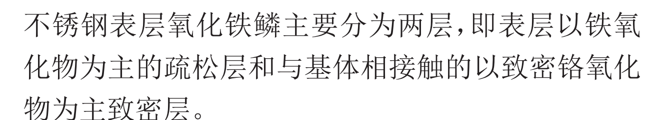
Concentration of Cl^- / $mg \cdot L^{-1}$	Depth / nm	Fe/Cr
45	2.52±0.17	1.39
95	2.95±0.23	1.30
145	4.85±0.25	0.90

明本实验条件下,酸洗表面质量会影响到后续钝化膜的厚度和致密性,对比来看,当Cl^-浓度为145 mg/L时,对应的304热轧不锈钢板表面形成的钝化膜最厚且最为致密。

4 结论

(1) 盐酸基酸洗剂中Cl^-浓度对304奥氏体热轧不锈钢板表面氧化铁鳞的去除有显著的影响。304





不锈钢表层氧化铁鳞主要分为两层，即表层以铁氧化物为主的疏松层和与基体相接触的以致密铬氧化物为主致密层。

(2) 在各种工艺参数相同的条件下，盐酸基酸洗剂中Cl^-浓度的提高有利于除去与基体结合紧密的Cr氧化物致密层，致密层的清除有利于改善后续钝化处理形成钝化膜的质量。

(3) 本实验条件下，当Cl^-浓度为145 mg/L时，可较为彻底的清除304热轧不锈钢板表面的氧化铁鳞，并且对应形成的钝化膜的厚度和致密性最佳，且没有过酸洗现象。

参考文献

[1] 何爱花. 热轧钢板氧化膜对基体碳钢腐蚀电化学行为的影响 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007

[2] Horita T, Yamaji K, Xiong Y P. Oxide scale formation of Fe-Cr alloys and oxygen diffusion in the scale [J]. Solid State Ionics, 2004, 175: 157

[3] 周贤良, 朱敏, 华小珍等. 不同冷却方式对热轧带钢氧化皮结构及耐蚀性的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(4): 323

[4] 郁福卫，王超海，王立群. 热轧带钢冷轧基料表面氧化铁皮的成因与控制 [J]. 轧钢, 2012, 29(1): 60

[5] Wei D B, Huang J X, Zhang A W. The effect of oxide scale of stainless steels on friction and surface roughness in hot rolling [J]. Wear, 2011, 271: 2417

[6] 周贤良, 朱敏, 华小珍等. 氧化皮对SS400热轧带钢耐蚀性的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(2): 109

[7] Krzyzanowski M, Beynon J H. Modelling the behaviour of oxide scale in hot rolling [J]. ISIJ Int., 2006, 46: 1533

[8] Tang J, Tieu A K, Jiang Z Y. Modelling of oxide scale surface roughness in hot metal forming [J]. J. Mater. Proc. Technol., 2006, 177: 126

[9] Li L F, Caenen P, Celis J P. Effect of hydrochloric acid on pickling of hot-rolled 304 stainless steel in iron chloride-based electrolytes [J]. Corros. Sci., 2008, 50(3): 804

[10] 赵利勇, 胡明辅, 杨贞妮. 铁素体不锈钢常温快速酸洗 [J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(12): 655

[11] Li L F, Caenen P, Daerden M. Mechanism of single and multiple step pickling of 304 stainless steel in acid electrolytes [J]. Corros. Sci., 2005, 47: 1307

[12] 陈永利, 查显文, 陈礼清. 热轧中厚板氧化铁皮控制技术 [J]. 东北大学学报, 2011, 32(7): 960

[13] Rudy S F. Pickling and acid dipping [J]. Met. Finish., 2007, 105 (10): 139

[14] Xu Y D, Zhang Y N, Cheng L F. Preparation and friction behavior of carbon fiber reinforced silicon carbide matrix composites [J]. Eramics Int., 2007, 33(3): 439

[15] Sun K H, Tieu A K, Jiang Z Y. High temperature oxide scale characteristics of low carbon steel in hot rolling [J]. J. Mater. Proc. Technol., 2004, 155: 1307

[16] Chen R Y, Yuen Y D. A study of the scale structure of hot rolled steel strip by simulated coiling and cooling [J]. Oxid. Met., 2000, 53: 539

